

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 94100092

※ 申請日期： 94-01-03

※IPC 分類：

H05B 33/14 (2006.01)
C07F 5/05 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

用於電致發光裝置的材料

MATERIALS FOR ELECTROLUMINESCENT DEVICES

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

香港大學 / The University of Hong Kong

代表人：(中文/英文) 余梓山 / YU, HAILSON

住居所或營業所地址：(中文/英文)

中國香港特別行政區薄扶林道

Pokfulam Road, Hong Kong Special Administrative Region, P.R. of China

國 籍：(中文/英文) 中國 / CHINA

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 支志明 / CHE, CHIMING

2. 岑曉彤 / SHAM, HIUTUNG IONA

國 籍：(中文/英文) 1.-2. 中國 / CHINA

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：
美國；2004/01/09；10/753,528

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

發明所屬之技術領域

本發明涉及新的電致發光 (EL) 裝置，包括有機和聚合物發光裝置 (OLED 和 PLED)，後者能在紫外或可見光區域發射光。更具體地說，本發明涉及在 EL 裝置 OLED 和 PLED 中的一層或多層中使用含有環硼氮烷的材料。這些層包括電洞注入層、電洞傳輸層、電子注入層、電子傳輸層、含有單一發光體或者有一種或多種發射摻雜物的主體的發光層、電洞阻擋層和/或電子阻擋層等，但不僅限於這些實例。在 EL 裝置中使用上述材料可以提高裝置的性能，包括但不限於，達成更純的顏色、更高的效率和更低的驅動電壓。進一步，本發明也涉及有效地製備這些材料的方法。

先前技術

有機電致發光現象首先是在上世紀六十年代被觀察到和進行研究的 [E. Gurnee 等人，美國專利 3,172,862 (1965)]。在上世紀八十年代，發明出一種優化的雙層結構用於 OLED，後者使用通過氣相澱積製備的有機薄膜 [C.W. Tang，美國專利 4,356,429 (1987)；C.W. Tang 等人，Appl. Phys. Lett. 51, 12:913 (1987)]。此後不久即宣佈有基於導電性高聚物的 OLED 或 PLED [R. Friend 等人，WO 專利 90/13148 (1990)；R. Friend 等人，美國專利 5,247,190 (1993)]。從此，在 OLED 的研究和開發方面出現了日益增長的興趣；這種增長的興趣主要是被有指望把 OLED 應用

於平板顯示器技術的前景所驅動。

OLED 包括一種夾在兩個電板之間的有機電致發光介質，其厚度在 100 納米量級。現今最常使用的 OLED 和 PLED 的裝置構造可以一般地分為三種類型：單層、雙層和多層。單層裝置，它是三種類型中最容易製造的一種，在陽極和陰極之間只有單一的電致發光層。在雙層結構中，兩層分別相應於傳輸電洞和電子的層。電洞傳輸層或電子傳輸層當中有一層同時也是發光層。在多層裝置中，一層發光層被插入到電洞傳輸層和電子傳輸層之間；還可以存在其他層諸如電洞阻擋層、電子阻擋層或用來作為其相鄰層的“階梯”的一些層。

為改進裝置性能，已經不斷地對用於 OLED 和 PLED 的新裝置構造和材料進行研究。因此，除了上面提到的三種一般類型以外，還有許多更新型的裝置結構。然而，在降低驅動電壓和提高效率的一些限制因素當中之一是電荷傳輸性 [L.S. Hung 等人，*Mater. Sci. Eng. R.* 39:143 (2002)]。從存在於裝置中的非目標物種產生的發射，特別是從主體中產生的發射，是為了獲得高顏色純度所需要克服的另一障礙；並且全色彩顯示只有當在變化的電流條件下顏色能受到控制時才能達成。這樣，尋求具有高電荷遷移率的非發光材料（在可見光區域），特別是在電荷傳輸層和主體中用作發射摻雜物的材料，就成為當今 OLED 領域中最熱門的課題之一。

迄今，在 OLED 中最廣泛使用的電洞傳輸材料之一（此

後稱之為 HTM)是 4,4'-雙[N-(1-萘基)-N-苯基胺基]聯苯[此後稱之為 NPB, 參見 S.A. VanSlyke 等人, 美國專利 5061569 (1991)]。雖然 NPB 只具有 98°C 這樣較低的玻璃化轉移溫度 (T_g), 但它由於容易製造而仍然普遍流行。因此, 尋求新 HTM 集中於那些具有高電荷遷移率同時又有高熱穩定性的材料 [L.S. Hung 等人, Mater. Sci. Eng. R. 39:143 (2002)。這些對 HTM 的研究成果主要集中於聯苯二胺類衍生物 [Y. Shirota 等人, Synth, Met. 111: 387 (2000); D.F. O'Brien 等人, Adv. Mater. 10 14: 1108 (1998); K. Yamashita 等人, Thin Solid Films, 363: 33 (2000)], 螺環連接的聯苯胺類 [J. Salbeck 等人, Synth. Met. 91: 209 (1997); U. Bach 等人, Adv. Mater. 12: 1060 (2000); U. Mitschke, J. Mater. Chem. 10: 1471 (2000); S. Tokito 等人, Thin Solid Films, 363: 290 (2000)], 以及星芒型無定形材料 [Y. Shirota 等人, Synth, Met. 111: 387 (2000)]; I.-Y. Wu 等人, Adv. Mater. 12: 668 (2000); I.-Y. Wu 等人, Chem. Mater. 13: 2626 (2001); C. Giebeler 等人, J. Appl. Phys. 85: 608 (1999)]。

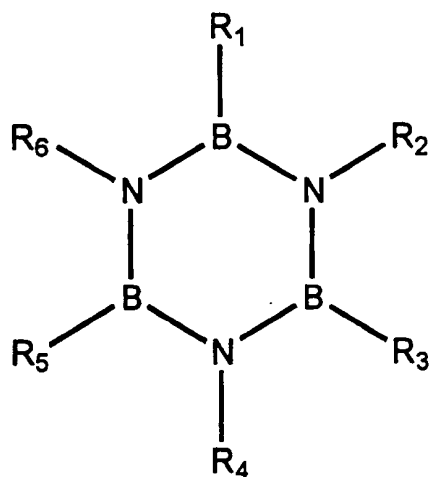
在 OLED 中最廣泛使用的電子傳輸材料 (此後稱之為 ETM) 和/或主體材料是 8-羥基喹啉鋁 [此後稱之為 Alq₃, C.W. Tang 等人, Appl. Phys. Lett. 51, 12: 913 (1987); B.J. Chen 等人, Appl. Phys. Lett. 75, 25: 4010 (1999); R.G. Kepler 等人, Appl. Phys. Lett. 66, 26: 3618 (1995)]。它的流行來源於它的熱穩定性和形態穩定性、容易合成、提純並沉積到薄膜中等性質。它也在分子水準上適宜於避免形

成激基複合物[L.S. Hung 等人, Mater. Sci. Eng. R. 39: 143 (2002)]。不過, Alq₃ 是發綠色螢光的, 並且當想要從其他材料中發射時需要使用電洞阻擋劑[Y. Hamada 等人, Jpn. J. Appl. Phys. 40: L753 (2001)]。還有, 當 Alq₃ 被用作主體時不可能從任何螢光或磷光發光體中獲得藍光發射, 因為不可能發射能量高於 Alq₃ 帶隙的光。

這樣, 本發明人進行了廣泛的研究來開發一種新類型的多功能和熱穩定的化合物, 它具有高的電洞和電子遷移率, 可用於 OLED 的不同的層中。他們已發現可以使用一種基於苯的無機類似物的材料, 即環硼氮烷或稱硼嗪的化合物。為其他的目的已知有一些環硼氮烷衍生物。例如, 在美國專利 6,458,719 中描述了一種基於環硼氮烷的材料, 被用於低介電薄膜中。

發明內容

本發明提供具有高的電洞和電子遷移率和高的熱穩定性的多功能材料, 它可被應用於 EL 裝置、包括 OLED 或 PLED 中的一層或多層中。本發明的這類材料可用下式 I 代表:



I

它包括環硼氮烷環的骨架，後者是由交替的 B 和 N 組成的六員環；並且其中 R_1-R_6 分別獨立地選自金屬；整個環硼氮烷環的全部或一部分，或取代的環硼氮烷環；氫；鹵素；羥基；未取代或取代的烷基、環烷基、芳基、醯基、烷氧基、醯氧基、胺基、醯基胺基、芳烷基、氣基、羧基、硫基、乙烯基、苯乙烯基、胺基羰基、胺基甲醯基、芳氧基羰基、苯氧基羰基、和烷氧基羰基；其上的取代基可選自金屬、氫、鹵素和羥基以及公認為施體和受體的基團；其中例如在芳基上的取代基可以和任何數目的成員、後者可包含雜原子，結合在一起以形成取代或未取代的、飽和或不飽和的環。進一步，在式 I 中 R_1 至 R_6 可以相同或不同。最好是，在環硼氮烷環上的取代基中至少有一個是一個芳環或含有一個芳環。這些材料包括已知的和新的化合物。

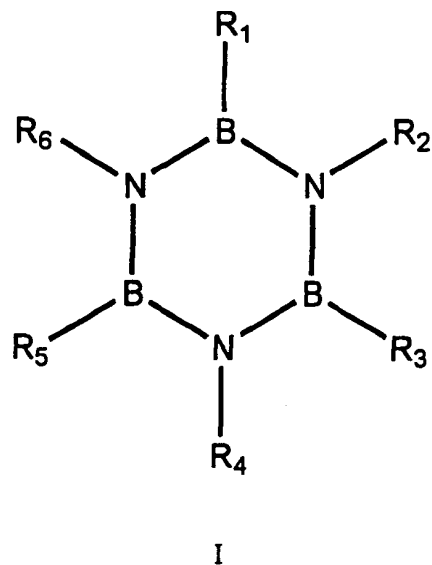
本發明也提供提高了性能的 EL 裝置，包括但不限於，達到更純的顏色、更高的效率和更低的驅動電壓。

這樣，本發明也涉及在 EL 裝置中應用上述材料，具體地是在 OLED 和 PLED 中應用上述材料。這些材料可以被應用於裝置的以下任何一層或多層中：電洞注入層，電洞傳輸層，電子注入層，電子傳輸層，包含單一發光體或一種或多種發射摻雜物的主體的發光層，電洞阻擋層和/或電子阻擋層等，但是並不限於以上實例。在裝置中，單獨基於式 I 材料的薄膜或基於摻雜有用於 EL 裝置、包括 OLED 和 PLED 中的其他材料的式 I 材料的薄膜，可通過氣相沉積、旋塗、噴墨印刷工藝等來製造，但不僅限於這些實例。這些裝置能夠在紫外或可見光區域發射光線。由於上述材料的高熱穩定性和高的電洞和電子遷移率，因此把這些材料應用於 EL 裝置中已證實能提高裝置性能，諸如增加了效率並降低了驅動電壓。具體地，當把基於式 I 的材料、它不發射可見光，用作發光體的主體時，將不會有從非目標物料中發射的不希望有的光線，因而裝置的顏色能夠在變化電流的條件下變到控制。

本發明還涉及基於式 I 的材料的有效製備方法。

實施方式

本發明提供具有高電洞和電子遷移率、高熱穩定性的多功能材料，它可被應用於 EL 裝置、包括 OLED 和 PLED 中的一層或多層中。本發明的這種材料可用下式 I 代表：



其中 R_1 - R_6 分別獨立地選自以下基團：

一種金屬，諸如 Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au 等，但不僅限於上述實例；

環硼氮烷環的整體或一部分，或取代的環硼氮烷環；
氫；

鹵素，即 F、Cl、Br 和 I；

羥基；

以及未取代的或取代的下列基團：

烷基，諸如甲基、乙基、丙基、丁基等，但不限於上述實例；

環烷基，諸如環己基等，但不限於上述實例；

芳基，諸如苯基、萘基、蒽基、聯苯基等，但不限於上述實例；

醯基，諸如甲醯基、乙醯基、丙醯基、或丁醯基等，但不限於上述實例；

烷氧基，諸如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等，但
不限於上述實例；

醯氧基，諸如乙醯氧基、丙醯氧基、或丁醯氧基等，但
不限於上述實例；

胺基；

醯基胺基，諸如乙醯基胺基、丙醯基胺基、丁醯基胺基
等，但不限於上述實例；

芳烷基，諸如苄基、苯氧基、甲苯氧基等，但不限於上
述實例；

氟基；

羧基；

硫基；

乙烯基；

苯乙烯基；

胺基羧基，諸如苯胺基羧基等，但不限於上述實例；

胺基甲醯基；

芳氧基羧基，諸如苯氧基羧基等，但不限於上述實例；

苯氧羧基；

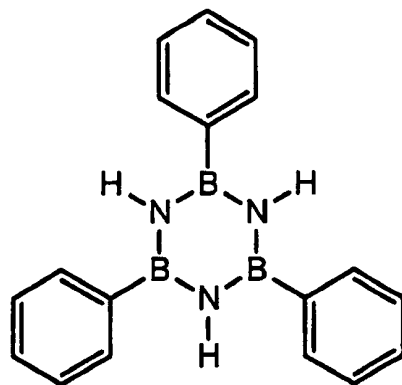
烷氧羧基，諸如甲氧羧基、乙氧羧基或丁氧羧基等，但
不限於上述實例；

所帶有的取代基是上面已列出過的金屬、氫、鹵素、羥
基以及公認的施體和受體基團；

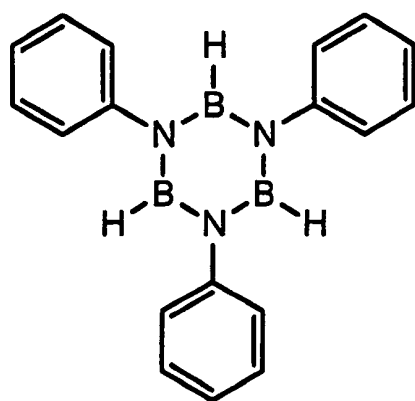
其中在例如芳基上的一些取代基可以和任何數目的成員結
合在一起以形成一個取代或未取代的、飽和或不飽和的環。

進一步，式 I 中的 R_1 至 R_6 可以是相同的或不同的。

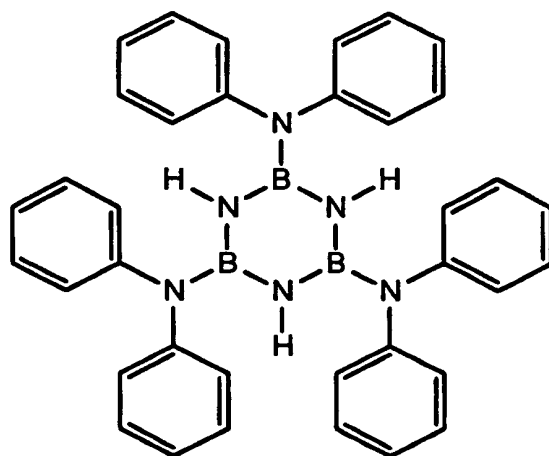
下面顯示基於式 I 的材料的有代表性的實例。然而本發明並不限於這些顯示的實例。



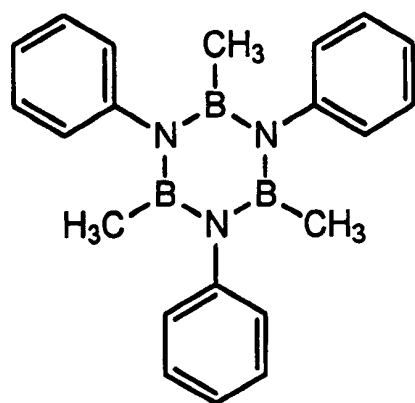
化合物 1



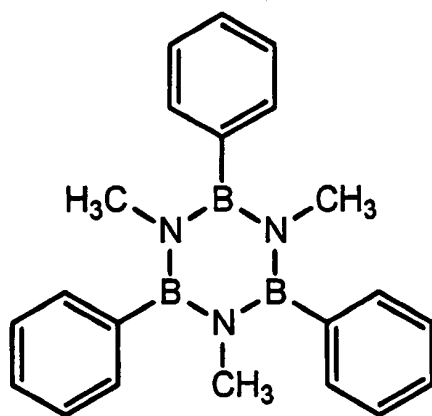
化合物 2



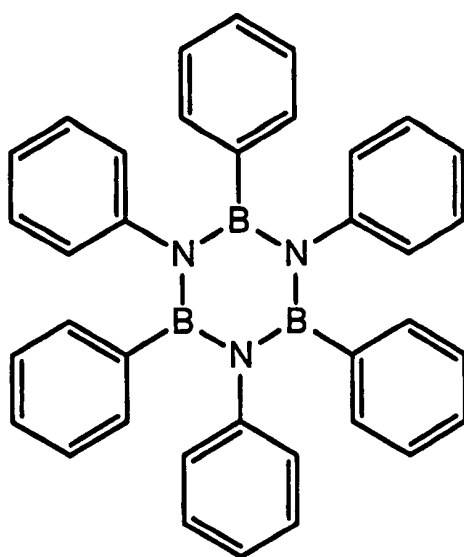
化合物 3



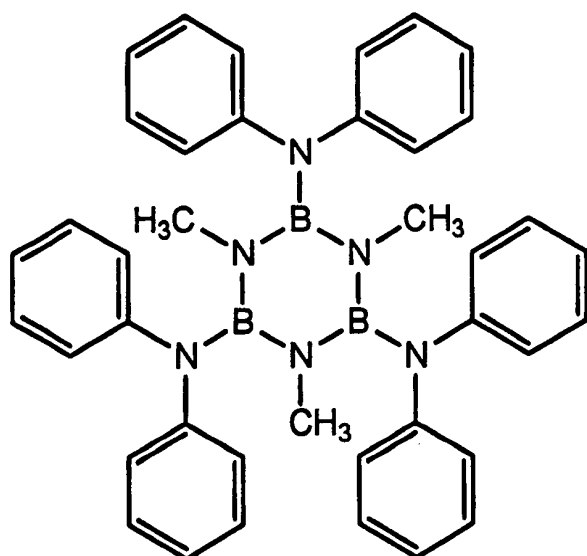
化合物 4



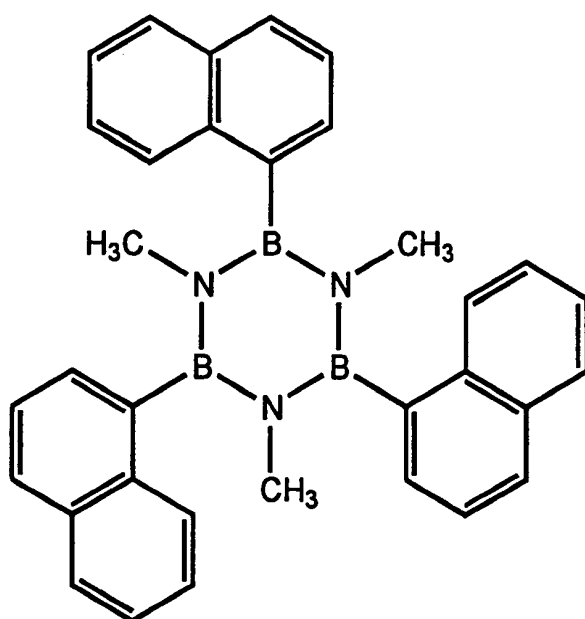
化合物 5



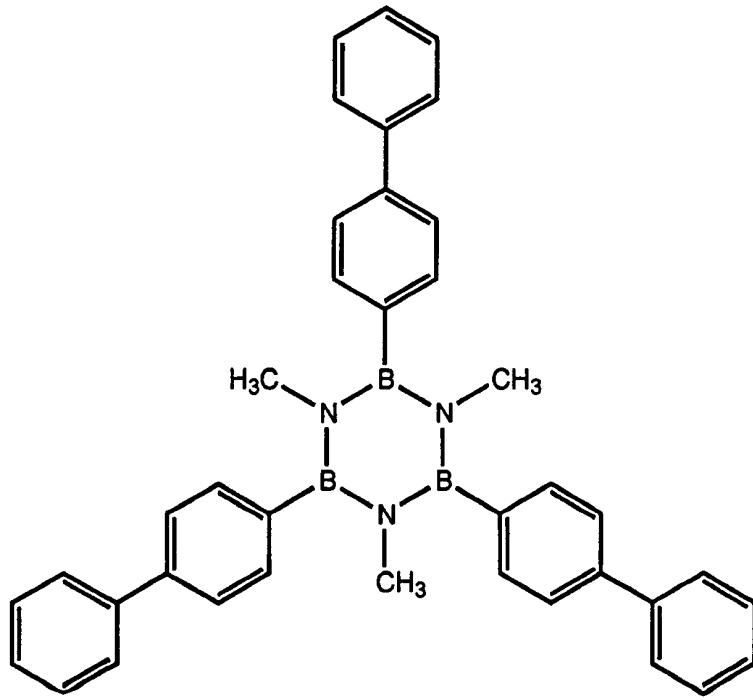
化合物 6



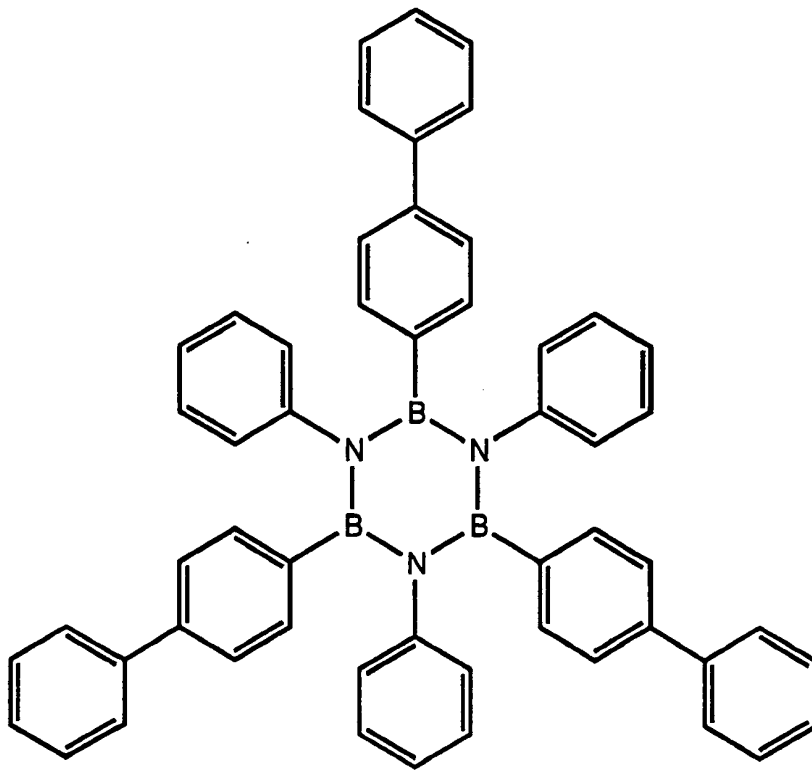
化合物 7



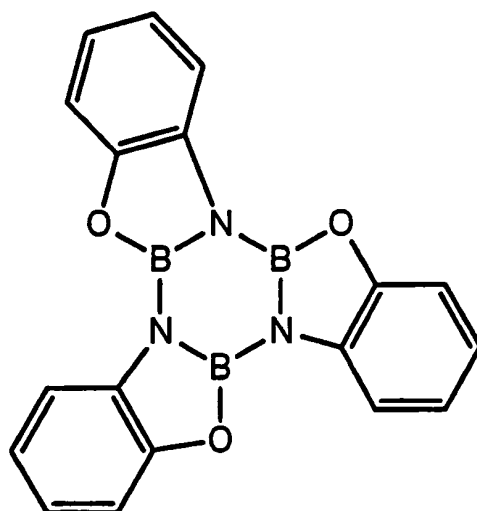
化合物 8



化合物 9



化合物 10



化合物 11

在優選的實施方案中，有三種一般性的、能有效製備有代表性的實例中的那些材料的方法，分別用來製備 B-取代的、N-取代的、和 B, N-取代的材料，不過這些材料的製備並不限於這三種實例。

在優選的實施方案中，N,N',N''-三取代的環硼氮烷或者 1,3,5-三取代的環硼氮烷（其中取代基用 R 表示）是用基於對 M.P. Brown 等人在 GB Patent 1050434 (1996) 中所描述的方法進行修改後的方法製備的。把適當的取代苯胺化合物 R-NH₂（0.05 摩爾）在氫氣氛保護下引入含有硼烷三乙胺化合物（0.06 摩爾）的圓底燒瓶中。混合物在 80°C 加熱 16 小時，然後進一步升溫到 180°C。此後，在真空下除去過量反應物。把反應混合物冷卻到室溫以便收集產物，然後用高真空昇華方法提純。

在優選的實施方案中，B,B',B''-三取代的環硼氮烷或者 2,4,6-三取代的環硼氮烷（其中取代基用 R 表示）是用基於

對 E.F. Rothgery 等人在 *Inorg. Chem.* 6,5: 1065 (1967) 和 K. Niedenzu 等人在 *J. Am. Chem. Soc.* 81: 3561 (1959) 中所描述的方法進行修改後的方法來製備的。在氫氣氛保護下把適當的 R_2-NH_2 (0.03 摩爾) 引入含有 40 毫升經氯化鈣乾燥過的氯苯的圓底燒瓶中。然後往溶液中連續地通入三氯化硼氣流直到在瓶頸上觀察到煙霧為止，這表示所有乙腈都已消耗。加入乾燥的氯化銨粉末 (2.8 克) 並把反應混合物回流 3 小時。將反應混合物冷卻到室溫，用套管移去氯苯。接著往反應物中引入 150 毫升苯，然後往反應混合物中滴加適當的 $R-H$ (0.09 摩爾) 在苯中形成的 100 毫升苯溶液。然後把反應混合物回流加熱 16 小時。過濾收集產物並用高真空昇華法提純。

在優選的實施方案中， $B, B', B''-R_1-N, N', N''-R_2$ 取代的環硼氮烷或 1,3,5- R_1 -2,4,6- R_2 取代的環硼氮烷 (其中取代基用 R_1 和 R_2 表示) 是用基於對 S.J. Groszos 等人在 *J. Am. Chem. Soc.* 80: 1357 (1958) 和 K. Niedenzu 等人在 *J. Am. Chem. Soc.*, 81: 3561 (1959) 中所描述的方法進行修改後的方法來製備的。在氫氣氛保護下，把適當的 R_2-NH_2 (0.03 摩爾) 引入含有 100 毫升新蒸餾過的甲苯的圓底燒瓶中。然後往溶液中連續通入三氯化硼氣流，直到在瓶頸上方觀察到煙霧。把反應混合物回流過夜。在將反應混合物冷卻到室溫後，用套管移去溶液，接著往反應物質中引入 150 毫升苯，然後把適當的 R_1-H (0.09 摩爾) 在苯中形成的 100 毫升苯溶液滴加到反應混合物中。反應混合物回流加熱 16

小時之後過濾收集產物，並用高真空昇華法提純。

為提供性能提高的 EL 裝置，包括但不限於，高的顏色純度、高效率和低的驅動電壓，可將基於式 I 的材料應用於 EL 裝置、特別是 OLED 中。

在優選的實施方案中，基於式 I 的材料中取代基 $R_1=R_3=R_5$ =苯基，並且 $R_2=R_4=R_6=H$ (2,4,6-三苯基環硼氮烷，化合物 1)；或者 $R_1=R_3=R_5=H$ ，並且 $R_2=R_4=R_6$ =苯基 (1,3,5-三苯基環硼氮烷，化合物 2)；或者 $R_1=R_3=R_5$ =二苯基胺基並且 $R_2=R_4=R_6=H$ (2,4,6-三(二苯基胺基)環硼氮烷，化合物 3) 以給出共軛結構。上述材料都是熱穩定性的，並具有高的電洞和電子遷移率。最高佔據的分子軌道 (以後稱為 HOMO) 所在位置使它適宜用於 OLED 的電洞傳輸層中。雖然，最低未佔分子軌道 (以後稱為 LUMO) 可能是在相對高的能量位置上，但是這些化合物所具有的高電子遷移率使它們可以用作 ETM，雖然為了提高其電子注入能力，可能需要在與陰極鄰接處有一個“階梯”。另一方面，高 LUMO 也使這些材料可以用作電子阻擋材料 (此後稱為 EBM)。因為 LUMO 高，上述材料的帶隙一般很大。這些材料的吸收和發射都在紫外區域，從而使這些材料可作為發射摻雜物的良好主體。因為這些材料在可見光區域沒有發射，因此它們不會影響目標發射摻雜物的顏色純度。例如， Alq_3 常被用作紅色發射裝置的主體；然而這樣一種裝置卻由於 Alq_3 的發射而很難達到良好的顏色純度。當摻雜物濃度增加時，顏色純度將提高。不過。這將導致

裝置的效率較低並具有較高的操作電壓 (C.M. Chen 等人, *Macromol. Symp.* 125: 49 (1998))。基於式 I 材料的另一種良好用途是作為藍色發光體的主體。因為藍色發光體的主體的選擇是有限的, 許多研究人員使用藍色發射材料諸如 TPBI (2,2',2''-(1,3,5-苯三基)三[1-苯基-1H-苯并咪唑]) 作為主體, 結果當摻雜物和主體的光譜很接近時就很難分辨來自摻雜物和來自主體的發射。進一步, 由於具有高的電洞和電子遷移率, 上述材料特別適宜用作單層裝置中發射摻雜物主體。由於這些材料可以用於 EL 裝置中的一層或多層中, 因此稱它們是多功能性的。

在一個優選的實施方案中, 帶有小心地選自例如螢光基團諸如聯苯基和萘基這類取代基的基於式 I 的材料, 呈現出能被紅移到可見光區域的發射。於是這些材料在固態將是發螢光的或者將給出磷光和/或電致發光, 並因而能夠單獨用作 OLED 中的發光體或作為發射摻雜物。

可以在裝置的下列各層中的任意一層或多層中使用這些材料: 電洞傳輸層、電洞注入層、電子傳輸層、電子注入層、包含單一發光體或帶有一種或多種發射摻雜物的主體的發光層、電洞阻擋和/或電子阻擋層等, 但不限於上述這些實例。這些裝置, 單獨基於式 I 的材料的薄膜或者是基於式 I 的材料並摻雜有應用於 EL 裝置 (包括 OLED 和 PLED) 的其他材料的薄膜, 是通過氣相澱沉法、旋塗法或噴墨印刷工藝等來製作的, 但不限於上述實例。這些裝置能夠在紫外或可見區域發射光線。上述材料由於具有高的

熱穩定性以及高的電洞和電子遷移率，所以把這些材料應用於 EL 裝置中被證實能夠提高一般裝置性能。特別是，當把這些材料用作發光體的主體時，由於它們在可見區不發光，因此不存在來自非自標物種的不希望有的發射。裝置的顏色因此能夠在不同電流條件下受到控制。

在一個優選的實施方案中，本發明涉及雙層 OLED，它使用基於式 I 的材料在電洞傳輸層中作為 HTM 並且在室溫下在可見區域給出發射。這種裝置依次包括以下的材料層：

基底，其上安置有第一個電極；

在電洞傳輸層中作為 HTM 的基於式 I 的材料層；

由單一材料或由主體組成的發光層，該單一材料是一種 ETM，主體是一種 ETM 結合一種或多種發射摻雜物；和

第二個電極；

其中這種裝置的發光層材料也可以是基於式 I 的材料。優選 Alq_3 被用於發光層中。不過，本發明並不限於這一優選。

在一個優選的實施方案中，本發明涉及一種 OLED，它在其發光層中使用基於式 I 的材料作為主體並在室溫下可見區域給出發射。這種裝置依次包括以下各材料層：

基底，其上安置有第一個電極；

發光層，它包括基於式 I 的材料作為主體，以及 HTM 和一種或多種發射摻雜物；

在電子傳輸層中的 ETM，或為使有效的電子注入發光層變得容易的“階梯”；和

第二個電極；

其中在這一裝置中，發射摻雜物或 ETM 也可以是基於式 I 的材料。優選是，應用發射藍光的材料諸如 Ⅲ。發射材料的另一優選是含鎔 (Eu) 的化合物。然而，本發明並不限於上述優選。

在一個實施方案中，本發明涉及另一種 OLED，它使用基於式 I 的材料作為電子傳輸層中的 ETM，並在室溫下在可見區域給出發射。這種裝置依次包括以下的材料層：

基底，其中安置有第一個電極；

電洞傳輸層；

發光層，它包含或者是單一的材料，或者是帶有一種或多種發射摻雜物的主體；

在電子傳輸層中基於式 I 材料的 ETM；和

第二個電極；

其中在這種裝置中，在電洞傳輸層中的 HTM 和發光層中的材料也可以是基於式 I 的材料。

在一個實施方案中，本發明涉及一種 OLED，它在發光層中使用基於式 I 的材料，並且在室溫下，在可見區域給出發射。這種裝置依次包括以下的材料層：

基底，其上安置有第一個電極；

電洞傳輸層；

發光層，它包括或者是單一的基於式 I 的材料，或者是帶有一種或多種基於式 I 的材料的發射摻雜物的主體；

電子傳輸層；和

第二個電極；

其中在這種裝置中，在電洞傳輸層中的 HTM、在發光層中的主體以及在電子傳輸層中的 ETM 也可以是基於式 I 的材料。

在優選的實施方案中，本發明包括、但不限於，具有單層、雙層或多層結構的 OLED。這些裝置中的每一層都可含有一種或多種材料。優選地，有一種或多種基於式 I 的材料被使用於這些裝置的一層或多層中。有益地是，本發明的 OLED 呈現出提高了的性能，包括但不限於，高的顏色純度、高效率和低的驅動電壓。

用作本發明 OLED 基底的非限制性實例有玻璃和塑膠片。第一個電極，即本發明的陽極可以是，但不限於，氧化銦錫（以後稱為 ITO）。

本發明也涉及本發明的 EL 裝置在平板顯示器中的應用，與濾光片結合作為逆光照明，後者可以被電子學方法所控制，在指定位置提供彩色光線；或者應用於太陽能電池中。

下面列出的實施例是用來幫助理解本發明的，但不想、也不應被解釋為是以任何方式對本發明的限制，本發明的範圍被列出於實施例後面的申請專利範圍中。

實施例

實施例 1—化合物 2 的製備

把新蒸餾過的苯胺（5 克，0.055 摩爾）在氫氣保護下引入含有硼烷三乙胺化合物（9 毫升，0.061 摩爾）的圓底

燒瓶中。混合物被加熱到 80°C 保持共 16 小時，然後進一步加熱到 180°C。然後在真空下除去過量反應物。把反應混合物冷卻到室溫以收集產物，然後用高真空昇華方法提純。獲得白色固體（3 克，53% 產率）。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 7.35 (t, $J = 6.90$ Hz, 6H), 7.25-7.18 (m, 9H), 5.00 (bs, 3H) (注: t = 三重峰, m = 多重峰, b = 寬的, s = 單峰). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 148.0, 128.8, 125.2, 124.7. FAB-MS(m/z): 309 [M^+]. 熔點 167°C (DSC). T_g : 121 °C. T_d : 203 °C.

實施例 2—化合物 3 的製備

在氫氣保護下把新蒸餾過的乙腈（2 克，0.048 摩爾）引入含有經氯化鈣乾燥過的氯苯的圓底燒瓶中。然後往溶液中連續地通入三氯化硼氣泡直到在瓶頸上能觀察到煙霧，表明所有乙腈均已消耗完。加入乾燥的氯化銨粉末（2.8 克）並把反應混合物回流加熱 3 小時。把反應混合物冷卻到室溫，用套管移去氯苯。接著往反應物質中引入 150 毫升苯，隨後把 15 克（0.088 摩爾）二苯胺在 100 毫升苯中形成的溶液滴加到反應混合物中。再把反應混合物回流 16 小時。過濾收集白色產物（4.5 克，48% 產率）並通過高真空昇華法提純。FAB-MS(m/z): 582 [M^+]. 元素分析：按 $\text{C}_{36}\text{H}_{33}\text{B}_3\text{N}_6$ 的計算值：C, 74.28; H, 5.71; N, 14.44; 實驗值：C, 74.52; H, 5.74; N, 14.22。熔點 338°C (DSC). T_g : 277 °C. T_d : 289 °C.

實施例 3

化合物 1、2 和 3 的物理參數被測定並總結於下表 1 中：

物理參數	化合物 1	化合物 2	化合物 3
電洞遷移率 (cm ² /V·s)	高至 10 ⁻⁴	高至 10 ⁻⁵	高至 10 ⁻⁵
電子遷移率 (cm ² /V·s)	高至 10 ⁻⁵	高至 10 ⁻⁶	高至 10 ⁻⁵
分解溫度 (T _d , °C)	227	203	287
玻璃化轉移溫度 (T _g , °C)	68	112	278
HOMO (eV)	-5.3	-5.3	*
LUMO (eV)	-1.0	-0.8	*
在 DMF 溶液中的吸收 λ _{max} (納米)	264	231	*
在 DMF 溶液中的發射 λ _{max} (納米)	288	n.o.	*

* = 未進行測量

n.o. = 未觀察到

實施例 4

測定了示例材料 2,4,6-三苯基環硼氮烷 (化合物 1)、1,3,5-三苯基環硼氮烷 (化合物 2) 和 2,4,6-三(二苯胺基)環硼氮烷 (化合物 3) 的電荷遷移率。

在不同電場下化合物 1-3 的電洞和電子遷移率被表示在圖 1 中。這三種化合物都具有很高的電洞遷移率，可高達 10⁻⁴ 釐米²/伏·秒和電子遷移率，可高達 10⁻⁴ 釐米²/伏·秒 (見表 1)。電荷遷移率的測量是採用飛行時間法 (此後簡稱為 TOF、可參看 B.J. Chen 等人在 Appl. Phys. Lett. 75,

25:4010 (1999); 和 B. Chen 等人在 Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 39, 3A: 1190 (2000) 的文章), 對夾在以下列順序層中的薄膜試樣 (三明治結構) 進行測量: Au (20 納米) /n 或 p-型 Si /化合物 (200 納米) /Au (100 納米)。

實施例 5

測定了示例材料化合物 1-3 的熱穩定性。

化合物 1-3 的熱性能是用熱重分析法 (TGA) 和示差掃描量熱法 (DSC) 以 15°C/分的加熱速率進行測量的。TGA 是在受控制的氣氛下測量材料的重量隨溫度或時間變化的函數關係, 而 DSC 則是研究熱轉化的, 諸如用測量熱流來研究玻璃化轉移。所用的原理包括測量一種材料的熱穩定性和組成。化合物 1-3 的 TGA 和 DSC 圖形分別被顯示在圖 2 和圖 3 中。例如, 化合物 1-3 在氮氣氛下分別直到 227、203 和 289°C 時都還是穩定的 (參看圖 2 和表 1)。同時, 化合物 1-2 和 3 的 T_g 分別在 68、121 和 277°C (參看圖 3 和表 1)。這樣, 這三種化合物適宜於昇華並且對真空沉積也是足夠穩定, 也可用於 EL 裝置中, 並將在裝置運行過程中繼續保持它們的無定形性質和忍受住不發生分解反應。

實施例 6

測定了本發明非限制性的示例材料化合物 1 和 2 的電學性質。

以掃描速率 100 毫伏/秒, 對溶解在二甲基甲醯胺 (DMF)

中的試樣用循環伏安法 (CV) 研究了化合物 1-2 的電化學性質。電位作為時間的線性函數連續變化，在一個方向掃描整個電勢範圍，然後在相反的方向在第一次掃描的終點反向掃描。CV 方法能使發生於正向掃描過程中的電子轉移反應在逆向掃描過程中再一次被探測，並允許測定氧化還原電勢。化合物 1 和 2 的波形被顯示於圖 4 中。使用了 Ag/AgCl 參比電極並且測量是參照於二茂鐵的氧化。對於化合物 1 和 2，二者的 HOMO 均被發現在 -5.3 eV 附近 (參看圖 4 和表 1)。該位置最適宜被用於 OLED 的電洞傳輸層。

實施例 7

測定了本發明材料化合物 1 和 2 的吸收和發射性質。

化合物 1-2 在二氯甲烷溶液中的吸收和發射光譜被顯示於圖 5A 和 5B 中。這兩種化合物呈現出相類似的吸收特性，在紫外區域具有低能量的吸收帶 (λ_{\max} 分別在 264 和 231 納米，參看表 1)。化合物 1 的發射也在紫外區域 (對於在 264 納米處的激發，發射光的 λ_{\max} 在 288 納米)，而對化合物 2 則沒有觀察到發射 (參看圖 5 和表 1)。這些實驗結果表明，從發光體能量的意義上來說，這兩種化合物是 EL 裝置應用中良好的材料，諸如用作 HTM、ETM 或主體，從而由裝置中發射的光 (是在可見光區域) 不會被化合物再吸收。還有，也不會有從這些化合物中發射出不希望有的可見光發射。

化合物 1 和 2 的 LUMO 能量可從吸收帶的尾部計算出

來（分別從 289 和 275 納米計算為 -1.0 和 -0.8，參看圖 5 和表 1）。雖然這些能級相當高，然而這兩種化合物高的電子遷移率使它們可以在電子傳輸層中用作 ETM，即使在與陰極鄰接處可能需要一個“階梯”來提高電子的注入。另一方面，高的 LUMO 也使這些材料可被用作電子阻擋材料。

因為 LUMO 高，所以化合物 1 和 2 在 4.33-4.5 eV 的帶隙通常很大。這些材料的吸收和發射均在高能量的紫外區域；同時也具有高電荷遷移率，這些性質使這些材料成為良好的發射摻雜物的主體。

實施例 8

這一實施例描述了製備本發明的 OLED (OLED A) 的一種非限制性方法。先用洗滌劑溶液和去離子水洗淨薄膜電阻為 20 歐/平方的 ITO 玻璃，然後按順序用乙醇、甲苯和丙酮洗三次，最後再用去離子水洗滌。在裝置的組裝過程中，ITO 用一台紫外-臭氧清洗器清洗。材料層在 5×10^{-6} 托下以 0.2-0.3 納米/秒的速率按順序沉積在 ITO 玻璃基底上，在不同的沉積過程之間不間斷抽真空。

OLED A 的構造為 ITO/化合物 2 (100 納米) /Alq₃ (60 納米) /Mg:Ag (10:1, 250 納米)，其中化合物 2 被用作 HTM 而 Alq₃ 是 ETM。OLED A 給出 Alq₃ 的黃色 EL 發射性質；發射面積為 3×3 毫米²，後者是陰極和陽極的重疊面積。這種裝置呈現出大約 6 伏的啟動電壓。在 5 伏時達到 1.3 lm/w 的最大效率，這時的發光度為 70 cd/米²，在 11

伏時獲得的最大發光度為 $300\text{cd}/\text{米}^2$ 。OLED A 的電流密度—電壓發光度特性曲線顯示在圖 6 中。

無需偏離本發明的精神的範圍，即可以對本發明的方法和產品做出許多變化和修飾。列出的各種實施方案只是為了說明的目的而不打算作為對本發明的限制。

圖式簡單說明

圖 1 顯示在不同電場下本發明示例化合物 1-3 的電洞和電子遷移率。

圖 2 顯示示例化合物 1-3 的熱重分析法 (TGA) 的圖形。

圖 3 顯示示例化合物 1-3 的示差掃描量熱法 (DSC) 的圖形。

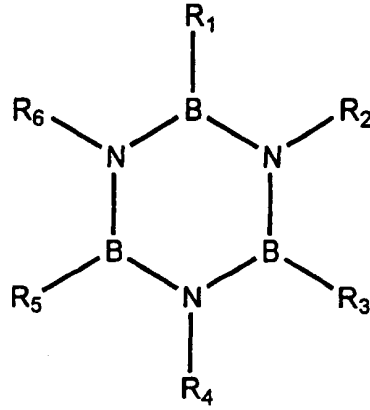
圖 4 顯示示例化合物 1 和 2 在二甲基甲醯胺 (DMF) 溶液中的循環伏安圖。

圖 5A 顯示示例化合物 1 的吸收和發射光譜，圖 5B 顯示示例化合物 2 在二氯甲烷溶液中的吸收光譜。

圖 6 顯示本發明示例的 OLED A 的電流密度—電壓—發光度曲線。

五、中文發明摘要：

含有一種或多種環硼氮烷環的材料被用作電致發光裝置中的材料。這些化合物具有下式所代表的分子結構：

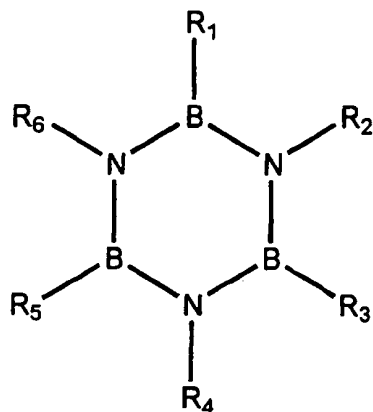


I

其中 R_1 - R_6 獨立地是一種金屬；任選取代的環硼氮烷環的整體或部分；氫；鹵素；羥基；任選取代的烷基、環烷基、芳基、醯基、烷氧基、醯氧基、胺基、醯基胺基、芳烷基、氧基、羧基、硫基、乙烯基、苯乙烯基、胺基羰基、胺基甲醯基、芳氧基羰基、苯氧基羰基、或烷氧基羰基；以及公認的施體和受體基團。這些化合物具有高的熱穩定性以及高的電洞和電子遷移率。

六、英文發明摘要：

Materials containing one or more borazine rings are employed as materials for electroluminescent devices. The compounds have molecular structures represented by the following formula:



I

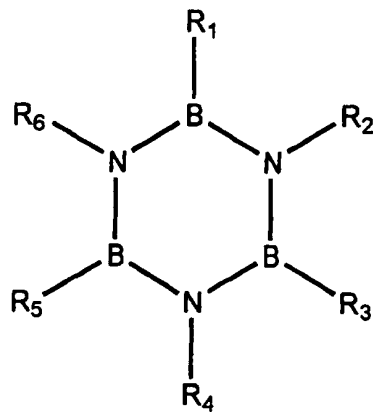
in which R₁ - R₆ are independently a metal; a whole or part of an optionally substituted borazine ring; hydrogen; halogen; hydroxyl; optionally substituted alkyl, cycloalkyl, aryl, acyl, alkoxy, acyloxy, amino, acylamino, aralkyl, cyano, carboxyl, thio, vinyl, styryl, aminocarbonyl, carbamoyl, aryloxycarbonyl, phenoxycarbonyl, or alkoxycarbonyl, as well as recognized donor and acceptor groups. The compounds have high thermal stability as well as hole and electron mobilities.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(6)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

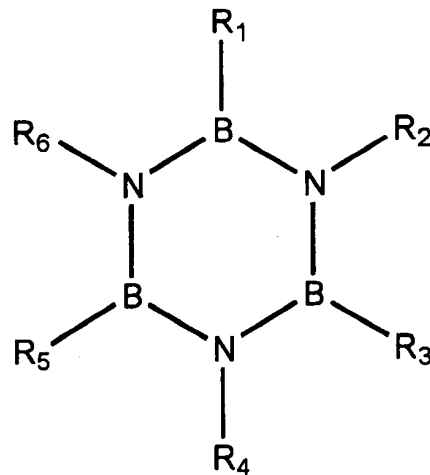
八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



I

十、申請專利範圍：

1. 一種電致發光裝置，它包括夾在電極之間的電致發光材料，其中這種電致發光材料含有至少一種用下式 I 代表的含環硼氮烷的本體：



I

其中 R_1 - R_6 獨立地選自金屬；任選取代的環硼氮烷環；氫；鹵素；羥基；未取代或取代的烷基、環烷基、芳基、醯基、烷氧基、醯氧基、胺基、醯基胺基、芳烷基、氰基、羧基、硫基、乙烯基、苯乙烯基、胺基羰基、胺基甲醯基、芳氧基羰基、苯氧基羰基和烷氧基羰基所組成的群，上述基團帶有的取代基是選自金屬、氫、鹵素、羥基、施體基團和受體基團所組成的群；並且其中這些取代基可以和被它們進行取代所在的基團一起形成一個環。

2. 如申請專利範圍第 1 項的電致發光裝置，其中該含環硼氮烷的本體上的 R_1 至 R_6 基團是獨立地選自氫、苯基、聯苯基、二苯基胺基、 C_{1-4} 烷基和萘基，或者相鄰的基團連接形成一個環所組成的群。

3. 如申請專利範圍第 2 項的電致發光裝置，其中該含環硼氮烷的本體上的 R_1 、 R_3 和 R_5 相同，並且 R_2 、 R_4 和 R_6 相同。

4. 如申請專利範圍第 3 項的電致發光裝置，其中該含環硼氮烷的本體上的 R_1 和 R_2 當中的一個是氫，另一個是苯基或二苯基胺基。

5. 如申請專利範圍第 3 項的電致發光裝置，其中 R_1 和 R_2 當中的一個是甲基，另一個是苯基、聯苯基、二苯基胺基或萘基。

6. 如申請專利範圍第 1 項的電致發光裝置，其中該含環硼氮烷的本體被安置在選自以下各層中的至少一層當中：電洞注入層、電洞傳輸層、電子注入層、電子傳輸層、包含單一的發光體的發光層或包含具有一種或多種發射摻雜物的主體的發光層、電洞阻擋層和電子阻擋層所組成的群。

7. 如申請專利範圍第 6 項的電致發光裝置，其中的電洞傳輸層包含該含環硼氮烷的本體。

8. 如申請專利範圍第 7 項的電致發光裝置，其中的 R_1 至 R_6 基團是獨立地選自氫、苯基、聯苯基、二苯基胺基、 C_{1-4} 烷基和萘基，或者相鄰的基團連接起來形成一個環所組成的群。

9. 如申請專利範圍第 8 項的電致發光裝置，其中該含環硼氮烷的本體上的 R_1 、 R_3 和 R_5 相同，並且 R_2 、 R_4 和 R_6 相同。

10. 如申請專利範圍第 9 項的電致發光裝置，其中該含環硼氮烷的本體上的 R_1 和 R_2 當中的一個是氫，另一個是苯基或二苯基胺基。

11. 如申請專利範圍第 9 項的電致發光裝置，其中 R_1 和 R_2 當中的一個是甲基，另一個是苯基、聯苯基、二苯基胺基或萘基。

12. 如申請專利範圍第 8 項的電致發光裝置，其中該含環硼氮烷的本體上的 R_1 、 R_3 和 R_5 相同且為取代或未取代的苯基，並且 R_2 、 R_4 和 R_6 是氫。

13. 如申請專利範圍第 7 項的電致發光裝置，其中該含環硼氮烷的本體上為 1,3,5-三苯基環硼氮烷。

14. 如申請專利範圍第 1 項的電致發光裝置，其中該裝置的電極之間只有單一的層。

15. 如申請專利範圍第 1 項的電致發光裝置，其中該裝置的電極之間具有兩層。

16. 如申請專利範圍第 1 項的電致發光裝置，其中裝置的電極之間具有多於兩層。

17. 如申請專利範圍第 1 項的電致發光裝置，其中的電致發光材料包含一層發光層，該發光層含有發光體和主體，因而其中這種主體含有含環硼氮烷本體。

18. 如申請專利範圍第 1 項的電致發光裝置，其被併入平板顯示器中。

19. 如申請專利範圍第 1 項的電致發光裝置，其中的電致發光材料包含一層發光層，該發光層含有三(8-羥基喹啉)

I335191

99年7月22日修(史)正替換頁

2010年7月修正)

鋁或 1,3,5-三(N-苯基苯并咪唑-2-基)苯。

74 3 10

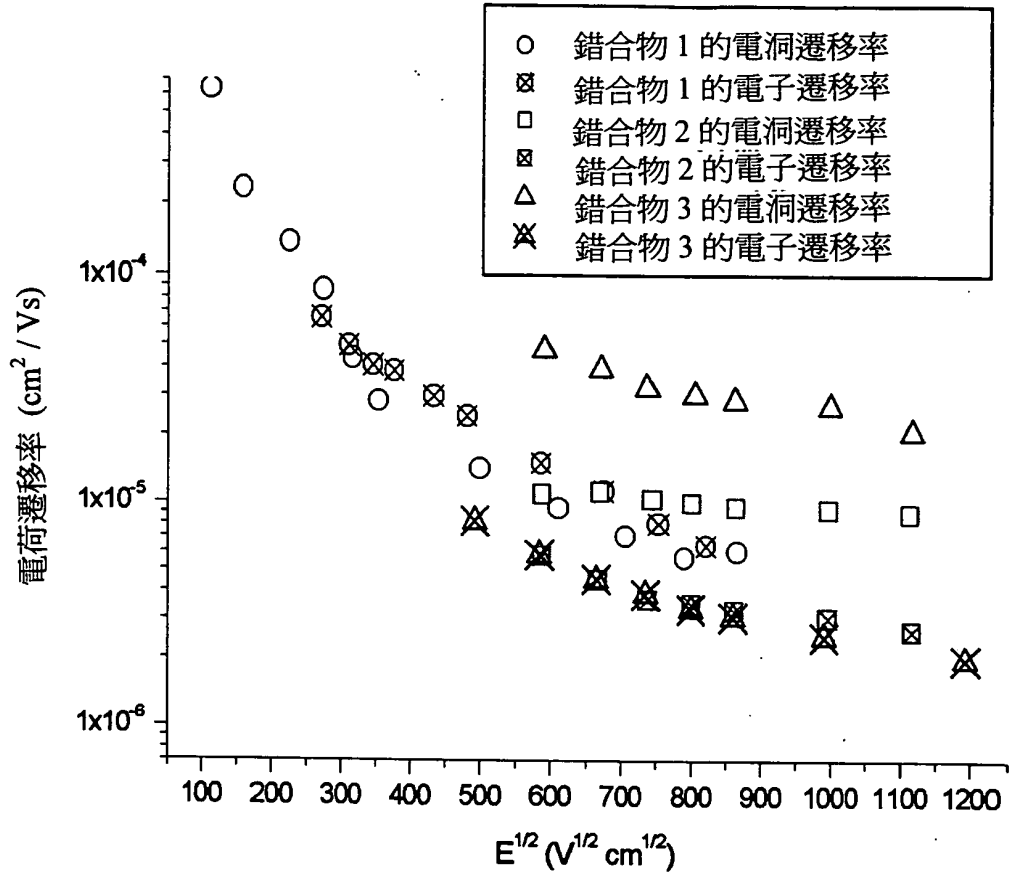


圖 1

請參閱說明書，本報告係在修正後之內容變更原實地內容

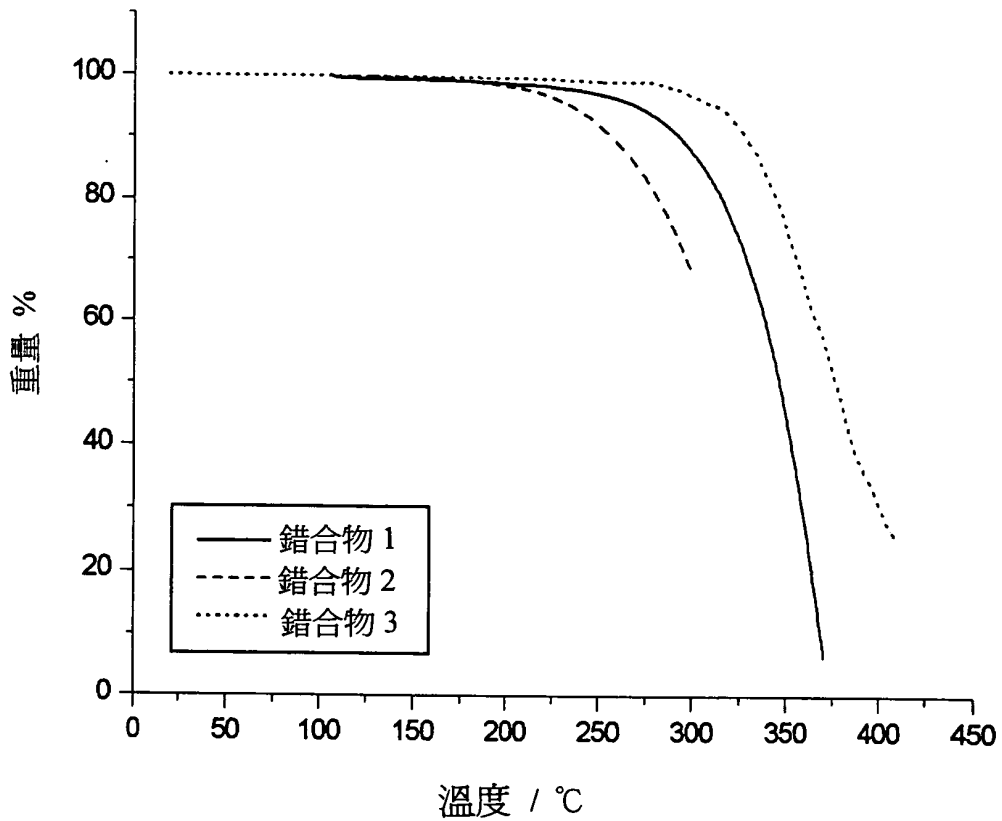


圖 2

44年3月1日修(更)正替換頁

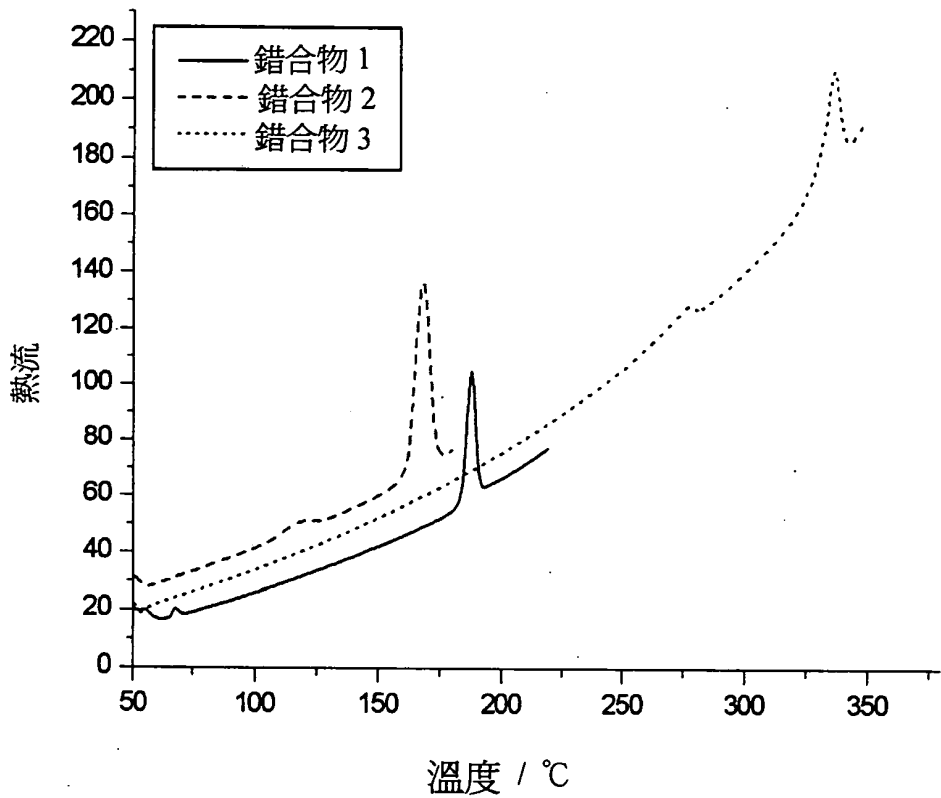


圖 3

94年3月10日修(更)正替換頁

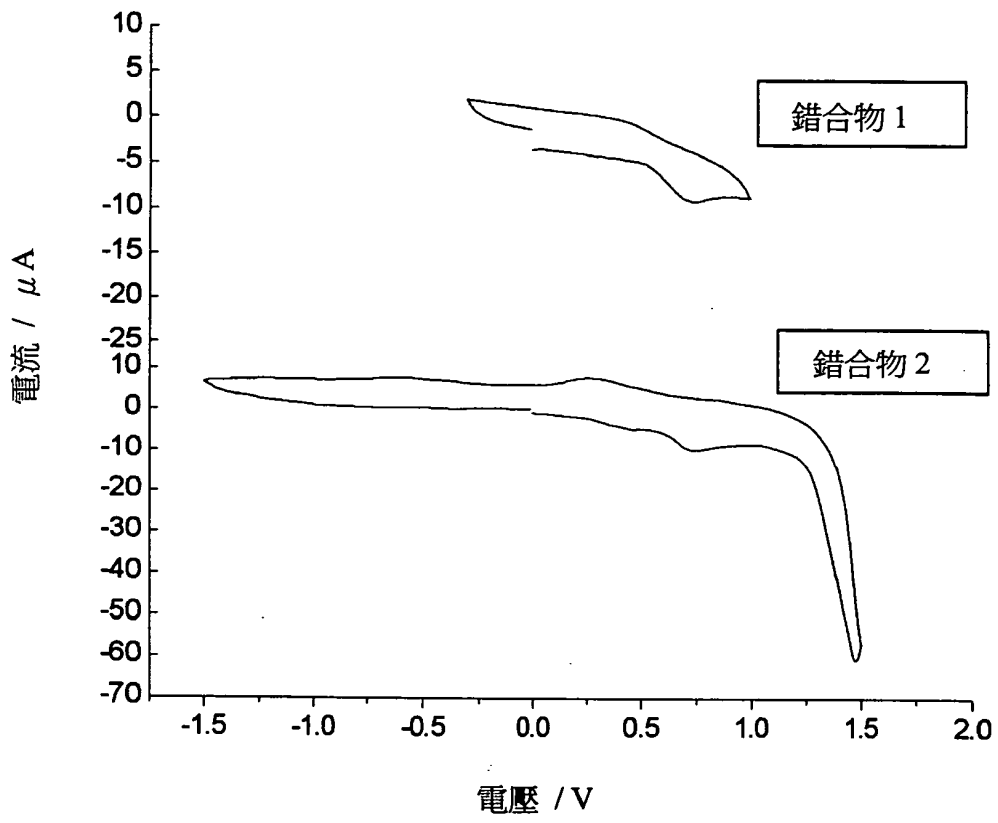


圖 4

44年3月1日修(更)正替換頁

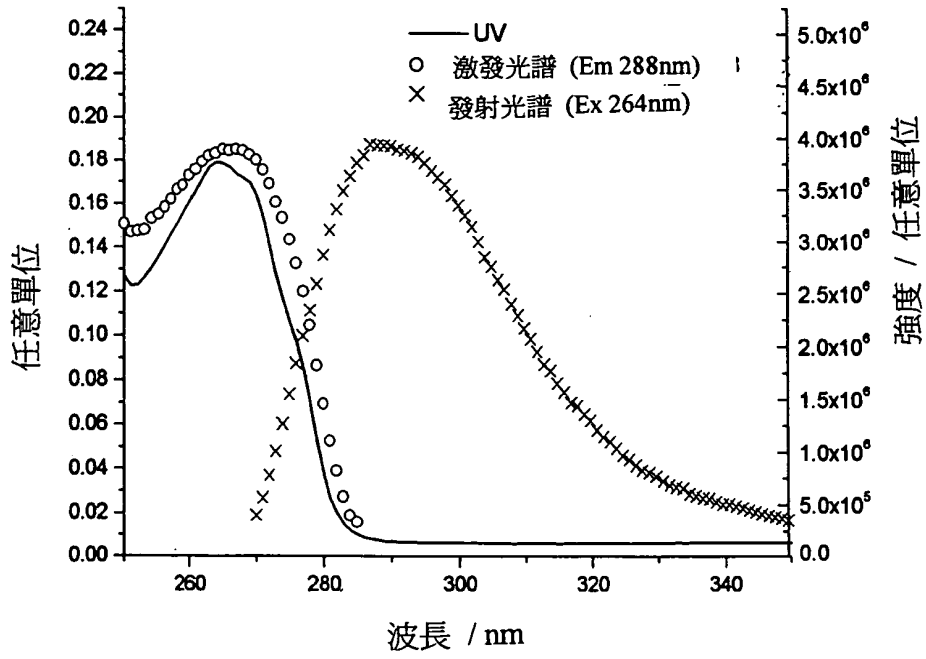


圖 5A

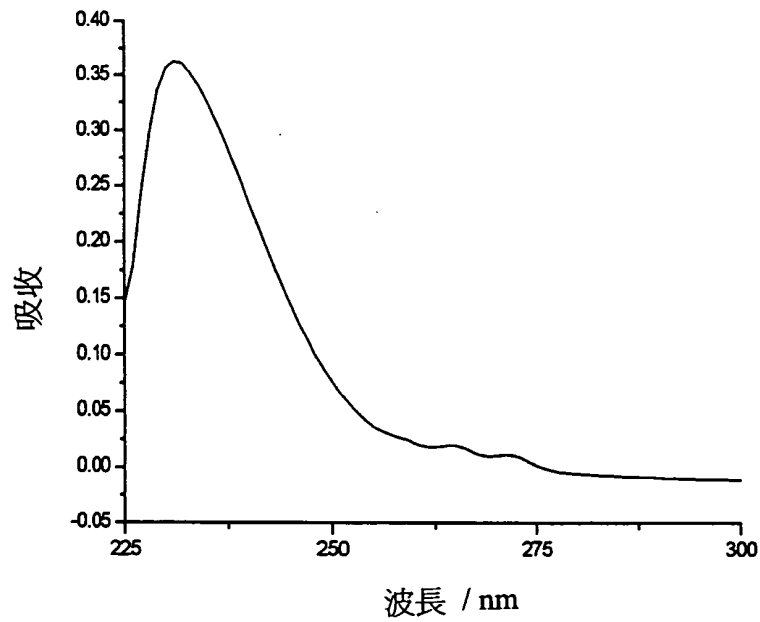


圖 5B

44年3月10日修(更)正替換頁

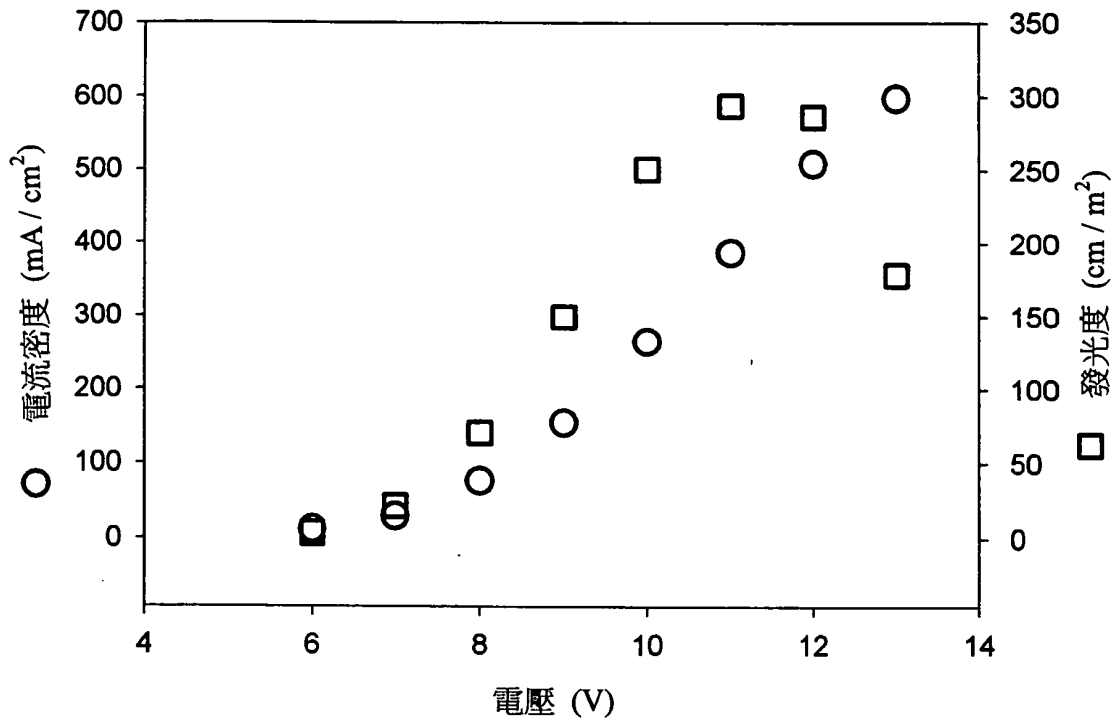


圖 6